

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87372

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/626

C 0 4 B 35/00

A

35/46

H 0 1 G 4/12

3 6 4

H 0 1 G 4/12

3 6 4

C 0 4 B 35/46

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-257371

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月9日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 片岡 伯央

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 久住 真也

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 沖野 喜和

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐野 忠

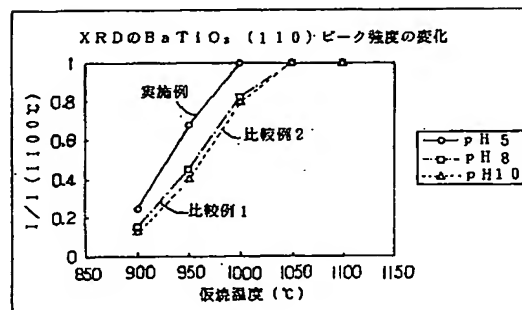
(54) 【発明の名称】 セラミック材料粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】セラミック誘電体材料粉末を得る際に異なる組成の複数の粉末を湿式混合して得られるスラリー中における同種の粉末の凝集がないようにし、その混合粉末を用いた仮焼粉末の組成を均一化し、そのバラツキを少なくし、高性能、高精度のセラミック部品を提供する。

【構成】セラミック誘電体材料粉末を得る際の原料の粉碎混合粉末のスラリーを得る際に該スラリーのpHを原料の粉末のそれぞれの等電点の中間に設定する。

【効果】上記目的を達成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成の異なる複数の原料粉末を湿式混合して得られるスラリーを乾燥して混合粉末を得る工程と、該混合粉末を熱処理する工程を有するセラミック材料粉末の製造方法において、上記スラリーを得る際に上記複数の原料粉末の等電点の中間に該スラリーのpHを調整するセラミック材料粉末の製造方法。

【請求項2】 複数の原料粉末は一般式 $ABO_3$ であってBはTiを含有するチタン酸系化合物におけるAサイトを構成する成分の原料及びBサイトを構成する成分の原料である請求項1記載のセラミック材料粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばセラミック誘電体材料粉末を得る際に組成の異なる複数の原料粉末を湿式混合して得られるスラリーにおけるこれら粉末の凝集状態を改善したセラミック材料粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セラミックスは電子部品に幅広く用いられているが、そのセラミックスを得るには、例えばセラミックコンデンサの場合にはセラミック誘電体材料が製造される。例えばセラミック誘電体材料は、例えば炭酸バリウム( $BaCO_3$ )、酸化チタン( $TiO_2$ )等の複数の誘電体原料粉末を所定の比率で混合粉碎し、ついでこれを仮焼し、 $BaTiO_3$ の組成の金属酸化物の材料粉末を得る。このセラミック誘電体材料粉末に有機バインダーを加えてボールミル等により解砕してスラリーを調整し、このスラリーを乾燥させて造粒し、この造粒物を例えば板状に圧縮成形するいわゆる乾式成形を行ない、その得られた成形物を焼成し、さらにこの焼成体に電極を形成してセラミックコンデンサを作成したり、あるいはその材料粉末に有機バインダー等を含有させてボールミル等により解砕して分散させたスラリーを用いてシート状体を作成するいわゆる湿式成形を行って多数のグリーンシートを形成し、それぞれのグリーンシートに内部電極材料ペースト膜を形成して積層し、焼成し、さらに外部電極を形成することにより積層セラミックコンデンサを作成している。

【0003】上記のセラミック誘電体材料粉末が得られる製造工程においては、上述したように、 $BaTiO_3$ となるように、これを一般式 $ABO_3$ で表せばAサイトを構成するBaの炭酸塩と、Bサイトを構成するTiの酸化物の原料粉末を混合する等、組成の異なる複数の原料粉末を混合することが行われるが、これらの混合は水を溶媒にしてボールミル等で機械的に行なわれ、その得られた原料の粉碎混合粉末のスラリーはスプレードライヤー等により乾燥され、その乾燥した混合粉末が仮焼等の熱処理を施されてセラミック誘電体材料粉末が得られ

る。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような原料の粉碎混合粉末のスラリーは、上記のAサイトを構成するBaの炭酸塩の粉碎粉末と、Bサイトを構成するTiの酸化物の粉碎粉末とがそれぞれスラリー中で電荷を有するが、同種の粉末同士がスラリー中で凝集を起こす。このように凝集すると、ボールミル等の粉碎機的能力を高めても原料粉末の混合には限界があり、その粉碎混合粉末の粉体粒子の組成は不均一になり、上述した仮焼を行ったときに、粒子が反応して反応物が得られる際にその隣接する成分比が一定にならず、例えば得られるチタン酸塩の組成が異なるというような問題も起こり、高性能、高精度のセラミック素体、ひいてはセラミック電子部品が得られないという問題がある。

【0005】本発明の第1の目的は、組成の異なる複数の粉末のスラリーの製造工程において同種の粉末粒子の凝集がない混合粉末粒子を得ることができるようにしたセラミック材料粉末の製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、組成比が一定かつバラツキを少なくできるようにしたセラミック材料粉末の製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、高性能、高精度のセラミック電子部品が得られるようなセラミック材料粉末の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、(1)、組成の異なる複数の原料粉末を湿式混合して得られるスラリーを乾燥して混合粉末を得る工程と、該混合粉末を熱処理する工程を有するセラミック材料粉末の製造方法において、上記スラリーにおける複数の原料粉末の等電点の中間に該スラリーのpHを調整するセラミック材料粉末の製造方法を提供するものである。また、本発明は、(2)、複数の原料粉末は一般式 $ABO_3$ であってBはTiを含有するチタン酸系化合物におけるAサイトを構成する成分の原料及びBサイトを構成する成分の原料である上記(1)のセラミック材料粉末の製造方法を提供するものである。

【0007】本発明において、セラミック誘電体材料としては、一般式 $ABO_3$ で表され、Aサイトの元素の原料、Bサイトの元素の原料等が原料粉末として用いられる。

【0008】本発明において、「スラリーにおける複数の粉末の等電点の中間に該スラリーのpHを調整する」とは、各組成の粉末の陰陽電荷が等しくなるpHの中間にスラリーのpHを調整することを意味する。例えば $BaCO_3$ はpHが4、 $TiO_2$ はpHが6に等電点があるからスラリーのpHを4より大きく6より小さい任意のpHに調整する。その他のAサイトの元素の原料、Bサイトの元素の原料もこれに準じて考えられる。原料粉末の電荷は粒子の表面電位(ゼータ電位)により測定す

ることができ、これからその等電点を求めることができる。このように、Aサイトの元素の原料の等電点、Bサイトの元素の原料の等電点の中間にスラリーのpHを調整すると、一般にはスラリー中の粒子間にはファンデルワールス力（引力）と表面電位（ゼータ電位）による静電力（同種電荷の場合は斥力、異種電荷の場合は引力）が働いており、その粒子の分散状態を決定するが、例えば上記のBaCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の混合粉末のスラリーの場合のように、そのスラリーのpHをこれらの等電点の中間点の例えば5にすると、BaCO<sub>3</sub>の粒子は負に帯電し、TiO<sub>2</sub>の粒子は正に帯電するので、それぞれの同種の電荷同士の粒子には斥力が働き、両者の異種の電荷の粒子同士には引力が働いてその結合が優先し、1次粒子レベルで組成の均一なものができる。

【0009】このようにAサイト成分の原料粉末粒子の表面電位を負、Bサイト成分の原料粉末粒子の表面電位を正に帯電させて両者を引力により結合させることによりヘテロ凝集体を作ることができる。そのためには、上述したようにスラリー中のpHを調整する必要があるが、そのpHの調整は原料粉末を溶媒とともにZrO<sub>2</sub>等のボールにより粉碎混合する際に行うことが好ましく、その際分散剤等の添加剤を加えても良い。また、そのスラリーを得た後にもそのpHを調整することが好ましい。pHを調整するためには、アンモニア等の塩基、酢酸等の酸を用いることができ、これらは後の工程の仮焼時に揮散するものが好ましい。

【0010】このようにして得られたスラリーは、上述したように噴霧乾燥法等により乾燥され、この乾燥粉体については上記の「従来の技術」の項で説明したと同様にその後の処理が施され、セラミック誘電体材料粉末が得られ、さらにセラミック素体が得られ、小型化、高性能、高精度のセラミック電子部品とすることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下の実施例により説明する。

【0012】

【実施例】

実施例1

BaCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の原料粉末をBaTiO<sub>3</sub>の組成物になるように（BaとTiとが等モル）秤量し、水をこれら原料粉末の合計重量の1/2倍量加え、ポリカルボン酸アンモニウム塩からなる分散剤を原料粉末の合計重量に対し1.5重量%加え、攪拌して原料粉末の混合液を製造し、その得られた混合液に酢酸を加え、攪拌してpHを5に調整した。なお、この場合のBaCO<sub>3</sub>粒子とTiO<sub>2</sub>粒子の等電点をゼータ電位測定装置により調べたところ前者のpHは4、後者のpHは6であった。この原料粉末の混合液を直径1.5mmのZrO<sub>2</sub>製のボールを用いて15~20時間粉碎し、レーザー回折法により求められる平均粒径を0.45~0.50μmとした。この得られたスラリーのpHを当初調整した

と同様にpHを5に再調整した。このpHを調整したスラリーをスプレードライヤーで乾燥し、レーザー回折法による平均粒径10~150μmの原料の粉碎混合粉末を得た。この原料の粉碎混合粉末を900~1100℃まで図1に示す温度で、2時間仮焼し、BaTiO<sub>3</sub>のセラミック誘電体材料を得た。仮焼前の原料の粉碎混合粉末の粉体をEPMaによって調べたところ、偏析はほとんど見られなかった。それぞれの仮焼温度で得られた粉体について、X線回折（XRD）によるBaTiO<sub>3</sub>の（110）面のピーク強度を求めた結果を図1に示す。Y軸は1100℃での強度を1としたときの相対値である。

【0013】比較例1~2

実施例1において、スラリーのpHを8、10に調整した以外は同様にしてそれぞれの原料の粉碎混合粉末のスラリー得、これらについても実施例1と同様に処理して仮焼を行い、それぞれのBaTiO<sub>3</sub>のセラミック誘電体材料を得た。その仮焼前のそれぞれの原料の粉碎混合粉末の粉体を実施例1と同様にEPMaで調べたところ、いずれにもBaやTiの偏析が見られた。また、それぞれの原料の粉碎混合粉末の粉体についてそれぞれの仮焼温度で得られた粉体について、実施例1と同様にX線回折により調べた結果を図1に示す。

【0014】図1の結果より、スラリーのpHを5に調整した実施例のものは、スラリーのpHをそれぞれ8、10にした比較例1~2のものに比べ、仮焼温度1050℃以下においてBaTiO<sub>3</sub>の（110）面のピーク強度が大きく、低温で合成反応が進むことがわかる。このことは、原料の粉碎混合粉末のスラリーのpHをそれぞれ使用の原料粉末の等電点の中間に設定することにより、BaTiO<sub>3</sub>の合成反応が低温から進行することがわかり、スラリー中で原料粉末は良く混合され、その混合組成が均一であり、同種の原料の凝集がなく、全体として高分散状態にあり、その乾燥粉末の仮焼反応はその状態を反映してその反応性が高まっていることがわかる。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、組成の異なる複数の原料粉末のスラリーのpHをそれぞれの粉末の等電点の中間に設定したので、そのスラリー中において同種の粉末粒子の凝集がない混合粉末粒子を得ることができ、組成比が一定かつバラツキを少なくできるようにしたセラミック材料粉末を提供でき、高性能、高精度のセラミック電子部品が得られるようなセラミック材料粉末を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の実施例及び比較例のスラリーのpHの相違による仮焼温度による仮焼合成反応の効果を調べたグラフである。

【図1】

